

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294851

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.CI.

C09K 11/06

C07F 5/02

H05B 33/14

(21)Application number : 2000-111014

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2000

(72)Inventor : YANAGI TERUKAZU

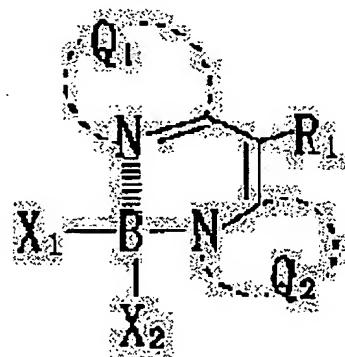
## (54) NEW AZOLE-BORON COMPOUND, LIGHT EMITTING ELEMENT MATERIAL, AND LIGHT EMITTING ELEMENT USING THE COMPOUND

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain both a compound emitting fluorescence having a high intensity and a narrow half value width, and a light emitting element using the same.

**SOLUTION:** This light emitting element uses a compound of general formula (I) (R1 is hydrogen atom or a substituent group; X1 and X2 are each halogen atom, an aryl group, an aliphatic hydrocarbon group or the like; Q1 and Q2 are each an atomic group required to form a nitrogen-containing heterocycle but not pyrrole ring at the same time), or its tautomer.

-式 (I)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

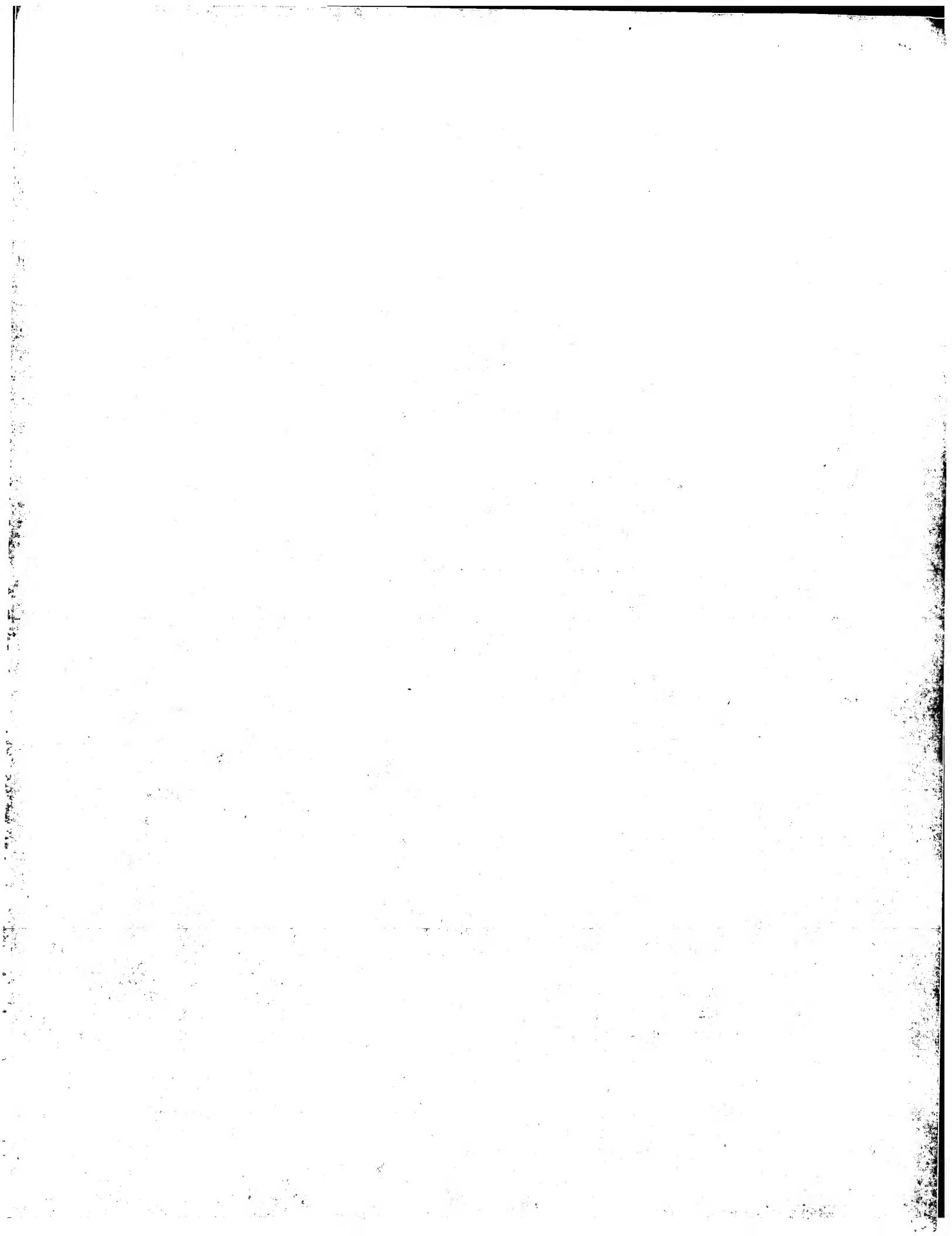
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-294851

(P2001-294851A)

(43)公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 09 K 11/06  
C 07 F 5/02  
H 05 B 33/14

識別記号  
6 6 0

F I  
C 09 K 11/06  
C 07 F 5/02  
H 05 B 33/14

テマコード<sup>8</sup> (参考)  
6 6 0 3 K 0 0 7  
D 4 H 0 4 8  
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2000-111014(P2000-111014)

(22)出願日 平成12年4月12日 (2000.4.12)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 柳 輝一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB18 BA01 DA02  
4H048 AA03 AB92 VA11 VA20 VA32  
VA42 VA75 VA77 VB10

(54)【発明の名称】 新規アゾールホウ素化合物、発光素子材料およびそれを使用した発光素子

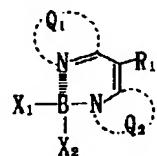
(57)【要約】

【課題】強度が強く、半値幅の狭い蛍光を発する化合物  
およびそれを用いた発光素子を提供する。

【解決手段】下記の一般式 (I) で表される化合物または  
その互変異性体を用いる。

【化1】

一般式 (I)



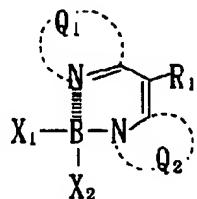
式中、R<sub>1</sub> は水素原子または置換基を表す。X<sub>1</sub> および  
X<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子、アリール基、脂肪族炭化  
水素基などを表す。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub> はそれぞれ含窒素ヘテロ  
環を形成するのに必要な原子群を表すが、同時にピロー  
ル環であることはない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

【化1】

## 一般式(I)

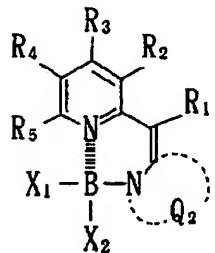


(式中、R<sub>1</sub> は水素原子または置換基を表す。X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub> とX<sub>2</sub> は連結してもよい。Q<sub>1</sub> は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。Q<sub>2</sub> は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub> が同時にピロール環であることはない。)

【請求項2】 下記一般式(II)で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

【化2】

## 一般式(II)

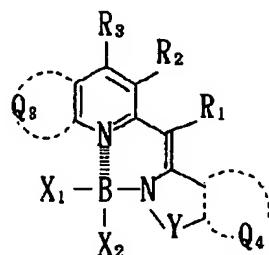


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> はそれぞれ水素原子または置換基を表し、可能な場合は互いが連結して環を形成してもよい。X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub> とX<sub>2</sub> は連結してもよい。Q<sub>2</sub> は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項3】 下記一般式(III)で表される化合物またはその互変異性体。

【化3】

## 一般式(III)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はそれぞれ水素原子または置換基を表し、可能な場合は互いが連結して環を形成してもよい。X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub> とX<sub>2</sub> は連結してもよい。Yはカルボニル基、スルホ基、スルホニル基またはホスホニル基を表す。Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub> は環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項4】 一般式(III)で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

【請求項5】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1ないし4記載の一般式(I)、(II)、もしくは(III)で表される化合物またはその互変異性体を少なくとも1種含有する層であることを特徴とする発光素子。

【請求項6】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1ないし4記載の一般式(I)、(II)、もしくは(III)で表される化合物またはその互変異性体の少なくとも一種をポリマーに分散した層であることを特徴とする発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、パルプ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、発光素子用材料等に用いるに適した化合物およびそれらを用いた発光素子に関するものであり、詳しくは表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子材料および高輝度の発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、

陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。更に、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の発光素子は、駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した発光素子が報告され（アプライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年）、関心を集めている。この方法は、金属キレート錯体、蛍光層、アミン化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>に達している。しかしながら実用的な素子を考えた場合、更なる高輝度化、高効率発光素子の開発が望まれている。また、フルカラーディスプレイ、光源としての利用を考えた場合、実用上は三原色あるいは白色を出す必要がある。上記の素子は発光材料として8-キノリノールのAlqを用いており、発光色は緑色であり、他の発光色の発光素子の開発が望まれている。これまで緑色以外に発光する発光材料が種々開発されているものの発光輝度、発光効率が低い、耐久性が低いなどの問題があり、実用に供し得なかった。

【0004】一方、発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面积化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では発光輝度、発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、高輝度、高効率発光化が大きな課題となっていた。また、有機低分子化合物を有機ポリマー媒体に分散して塗布した素子では、長時間発光させた場合有機低分子化合物が凝集するなどの原因により均質な面状発光が難しいといった課題があった。

【0005】また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、パルプ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、発光素子用材料等に蛍光を有する材料が種々用いられ、その需要が高まっているが、特に有機発光素子をフルカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されている。高性能フルカラーディスプレイを開発するためには、青、緑、赤、それぞれ発光の色純度を高くする必要がある。しかしながらAlqに代表される発光材料はプロードな発光を有するものが多く、蛍光の半値幅が狭く、且つ強度の強い材料の開発が望まれていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は強度が強く、半値幅の狭い蛍光を発する化合物を提供することにある。本発明の第二の目的は強度が強く、半値

幅の狭い蛍光を発する発光素子材料、発光素子を提供することにある。

#### 【0007】

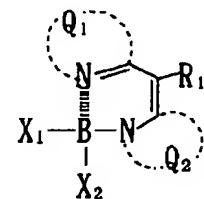
【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

(1) 下記一般式(I)で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

#### 【0008】

#### 【化4】

#### 一般式(I)



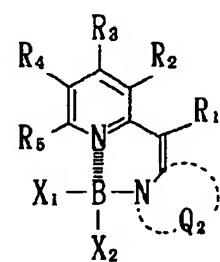
【0009】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子または置換基を表す。X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は連結してもよい。Q<sub>1</sub>は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。Q<sub>2</sub>は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。但し、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>が同時にピロール環であることはない。)

(2) 下記一般式(II)で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

#### 【0010】

#### 【化5】

#### 一般式(II)



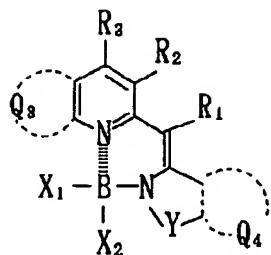
【0011】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素原子または置換基を表し、可能な場合は互いが連結して環を形成してもよい。X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は連結してもよい。Q<sub>2</sub>は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。)

(3) 下記一般式(III)で表される化合物またはその互変異性体。

#### 【0012】

#### 【化6】

## 一般式 (III)



【0013】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はそれぞれ水素原子または置換基を表し、可能な場合は互いに連結して環を形成してもよい。X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> はそれぞれハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。X<sub>1</sub> と X<sub>2</sub> は連結してもよい。Y はカルボニル基、スルホ基、スルホニル基またはホスホニル基を表す。)

(4) 上記一般式 (III) で表される化合物またはその互変異性体であることを特徴とする発光素子材料。

(5) 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が(1)ないし(4)記載の一般式 (I)、

(II)、もしくは(III)で表される化合物またはその互変異性体を少なくとも1種含有する層であることを特徴とする発光素子。

(6) 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が(1)ないし(4)記載の一般式 (I)、

(II)、もしくは(III)で表される化合物またはその互変異性体を少なくとも一種ポリマーに分散した層であることを特徴とする発光素子。

## 【0014】

【発明の実施の形態】まず、本発明の一般式 (I) で表される化合物について詳細に説明する。R<sub>1</sub> は水素原子または置換基を表し、R<sub>1</sub> で表される置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8 であり、例えばメチル、エチル、isopropil、tert-butyl、n-octyl、n-decyl、n-heptyl、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは

炭素数6～12 であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12 であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ビバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10 であり、

【0015】例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12 であり、例えばメタノスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、

【0016】カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12 であり、例えばカルバモイル、メチルカル

バモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシリルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカブト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドロジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ビペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは、炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは、炭素数3～24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0017】置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基または置換基が連結して総合環を形成したものであり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、置換基が連結してベンゼン環を形成したものであり、更に好ましくはアルキル基、アラル

キル基、アリール基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、置換基が連結してベンゼン環を形成したものである。

【0018】R<sub>1</sub>として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ヘテロ環基、Q<sub>1</sub>と連結して環を形成したものであり、より好ましくは水素原子、炭素数1～8のアルキル基、Q<sub>1</sub>と連結して環を形成したものであり、更に好ましくは水素原子、メチル基、Q<sub>1</sub>と連結して環を形成したものであり、特に好ましくは、水素原子、Q<sub>1</sub>と連結して5または6員環を形成したものである。

【0019】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>で表されるハロゲン原子は、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子、フッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>で表されるカルボキシラート基は、例えばアルキルカルボキシラート（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメチルカルボキシラート、エチルカルボキシラートなどが挙げられる。）、アリールカルボキシラート（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、更に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルカルボキシラート、ナフチルカルボキシラートなどが挙げられる。）、ヘテロ環カルボキシラート（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばピリジルカルボキシラート、キノリルカルボキシラートなどが挙げられる。）や、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>が連結したジカルボキシラート（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えばオキザレート、マロネート、サクシネットなどが挙げられる。）などが挙げられ、好ましくはアルキルカルボキシラートまたはX<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>が連結したジカルボキシラートであり、より好ましくはX<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>が連結したジカルボキシラートであり、更に好ましくはオキザレートである。

【0020】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>で表される脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えば、

プロパルギル、3-ベンチニルなどが挙げられる。)であり、好ましくはアルキル基、アルケニル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アリル基である。

【0021】 $X_1$ 、 $X_2$  で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6～30の単環または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数6～20のフェニル基、更に好ましくは炭素数6～12のフェニル基である。

【0022】 $X_1$ 、 $X_2$  で表されるヘテロ環は、N、O またはS原子を少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環として好ましくは、5ないし6員の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは窒素原子を含むらないし6員の芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは窒素原子を1ないし2原子含むらないし6員の芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、キノリン、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、更に好ましくは、ピリジン、キノリンである。

【0023】 $X_1$ 、 $X_2$  で表されるハロゲン原子、カルボキシラート基、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基は同一または互いに異なってもよい。また、可能な場合には更に置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)における $R_1$  で挙げたものが適用できる。

【0024】 $X_1$ 、 $X_2$  として好ましくはハロゲン原子、アリール基、脂肪族炭化水素基であり、より好まし

くは塩素原子、フッ素原子、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～12のアルキル基であり、更に好ましくはフッ素原子、フェニル基、p-フルオロフェニル基、メチル基、エチル基であり、特に好ましくはフッ素原子である。

【0025】 $Q_1$  は含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表し、 $Q_1$  で表される含窒素ヘテロ環は3ないし、10員の含窒素ヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。含窒素ヘテロ環として好ましくは、5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、キノリン、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、更に好ましくは、ピリジン、キノリンである。

【0026】 $Q_2$  は含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表し、 $Q_2$  が形成する環としては飽和あるいは不飽和のヘテロ環が挙げられ、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。 $Q_2$  が形成する環として好ましくは3ないし10員のヘテロ環であり、より好ましくは4ないし7員のヘテロ環であり、更に好ましくは5ないし6員のヘテロ環であり、特に好ましくは5ないし6員の芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、更に好ましくは、ピリジン、キノリン、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、更に好ましくは、ピリジン、キノリンである。

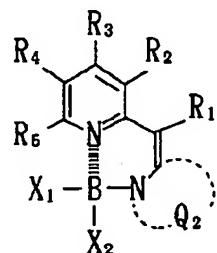
ジン フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、イソインドリノン、ベンズイソチアゾールジオキシドなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、イソインドリノン、ベンズイソチアゾールジオキシドであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、キノリン、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、イソインドリノン、ベンズイソチアゾールジオキシドであり、更に好ましくは、ピリジン、キノリン、イソインドリノン、ベンズイソチアゾールジオキシドであり、特に好ましくは、イソインドリノン、ベンズイソチアゾールジオキシドである。

【0027】一般式 (I) で表される化合物のうち好ましくは一般式 (II) で表される化合物である。

【0028】

【化7】

一般式 (II)



【0029】(式中、R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> およびQ<sub>2</sub> はそれぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> はそれぞれ水素原子または置換基を表し、可能な場合は互いに連結して環を形成してもよい。)

【0030】R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> またはR<sub>5</sub> で表される置換基は一般式 (I) におけるR<sub>1</sub> の置換基として挙げたものが適用できる。R<sub>2</sub> として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、R<sub>1</sub> と連結して環を形成したものであり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、R<sub>1</sub> と連結して環を形成したものであり、更に好ましくは水素原子、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、R<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものであり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、R<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものであり、更に好ましくはR<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものである。

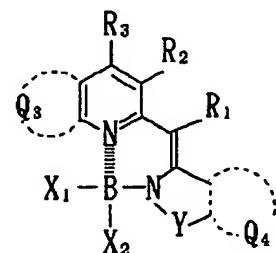
R<sub>1</sub> と連結して環を形成したものである。R<sub>3</sub> として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、R<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものであり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、R<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものであり、更に好ましくはR<sub>4</sub> とR<sub>5</sub> が縮合してベンゼン環を形成したものである。

【0031】一般式 (I) で表される化合物のうちより好ましくは一般式 (III) で表される化合物である。

【0032】

【化8】

一般式 (III)



【0033】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> はそれぞれ一般式 (II) におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。Yはカルボニル基、スルホ基、スルホニル基またはホスホニル基を表す。Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub> はそれぞれ環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【0034】Yはカルボニル基、スルホニル基またはホスホニル基を表し、好ましくはカルボニル基、スルホニル基である。

【0035】Q<sub>3</sub> は環を形成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>3</sub> が形成する環としては炭化水素環とヘテロ環が挙げられる。また、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。

【0036】Q<sub>3</sub> が形成する炭化水素環は芳香族炭化水素環でも非芳香族炭化水素環でもよく、好ましくは芳香族炭化水素環(好ましくは炭素数6～30であり、より好ましくは炭素数6～24、さらに好ましくは炭素数6

～20であり、特に好ましはベンゼン環、ナフタレン環であり、最も好ましくはベンゼン環である。)である。【0037】 $Q_3$  が形成するヘテロ環は、N、OまたはS原子を少なくとも一つを含む3ないし10員のヘテロ環が好ましく、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環として好ましくは、5ないし6員の芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えばチオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン フェナントロリン、フェナジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、チアゾール、オキサゾールであり、更に好ましくは、ピリジン、ピラジンである。

【0038】 $Q_3$  として好ましくは芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素環、含窒素芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは、炭素数6～20の芳香族炭化水素環であり、特に好ましくはベンゼン、ナフタレンである。

【0039】 $Q_4$  は環を形成するのに必要な原子群を表し、 $Q_4$  が形成する環としては飽和あるいは不飽和の炭化水素環、飽和あるいは不飽和のヘテロ環が挙げら、これらは更に他の環と縮合環を形成しても良い。

【0040】 $Q_4$  が形成する飽和あるいは不飽和の炭化水素環は脂肪族炭化水素環でも芳香族炭化水素環でもよく、好ましくは芳香族炭化水素環(好ましくは炭素数6～30であり、より好ましくは炭素数6～24、さらに

好ましくは炭素数6～20であり、特に好ましはベンゼン、ナフタレンであり、最も好ましくはベンゼンである。)である。

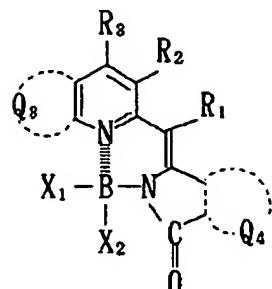
【0041】 $Q_4$  が形成するヘテロ環は、N、OまたはS原子を少なくとも一つを含む3ないし10員のヘテロ環が好ましく、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環として好ましくは、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン フェナントロリン、フェナジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールであり、より好ましくはピリジン、ピラジン、ピリダジンであり、更に好ましくは、ピリジンである。

【0042】 $Q_4$  として好ましくは芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素環、含窒素芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリダジンであり、特に好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピラジンである。

【0043】一般式(I)で表される化合物のうち更に好ましくは一般式(III-a<sub>1</sub>)、一般式(III-b<sub>1</sub>)で表される化合物である。

【0044】

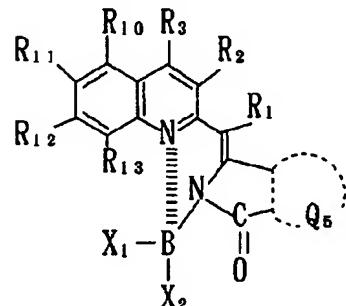
【化9】

一般式 (III-a<sub>1</sub>)

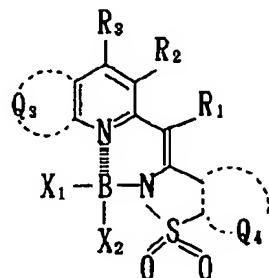
【0045】まず、一般式(III-a<sub>1</sub>)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(III-a<sub>1</sub>)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>およびQ<sub>4</sub>はそれぞれ一般式(III)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(III-a<sub>1</sub>)で表される化合物のうち好ましくは一般式(III-a<sub>2</sub>)で表される化合物である。

【0046】

【化10】

一般式 (III-a<sub>2</sub>)

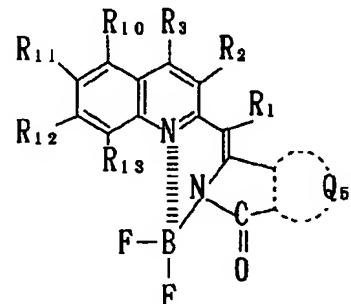
【0047】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれ一般式(III)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は水素原子または置換基を表し、置換基としては一般式(I)におけるR<sub>1</sub>で置換基として挙げたものが適用でき、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ヘテロ環、ハログン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。Q<sub>5</sub>は芳香族炭化水素環、あるいは芳香族ヘテロ環を表し、好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素環、5ないし6員の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリジンであり、更に好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピラジンである。)

一般式 (III-b<sub>1</sub>)

【0048】一般式(III-a<sub>1</sub>)で表される化合物のうちより好ましくは一般式(III-a<sub>3</sub>)で表される化合物である。

【0049】

【化11】

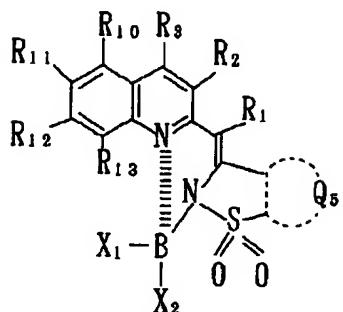
一般式 (III-a<sub>3</sub>)

【0050】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、およびQ<sub>5</sub>はそれぞれ一般式(III-a<sub>2</sub>)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。)

【0051】以下に一般式(III-b<sub>1</sub>)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(III-b<sub>1</sub>)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>およびQ<sub>4</sub>はそれぞれ一般式(III)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(III-b<sub>1</sub>)で表される化合物のうち好ましくは一般式(III-b<sub>2</sub>)で表される化合物である。

【0052】

【化12】

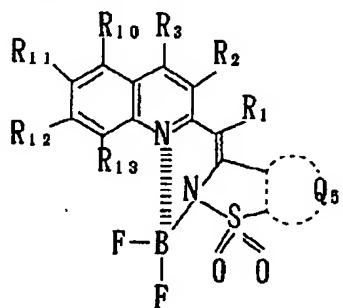
一般式 (III-b<sub>2</sub>)

【0053】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> およびQ<sub>5</sub>はそれぞれ一般式(II-I-a<sub>2</sub>)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。)

【0054】一般式(III-b<sub>1</sub>)で表される化合物のうちより好ましくは一般式(III-b<sub>3</sub>)で表される化合物である。

【0055】

【化13】

一般式 (III-b<sub>3</sub>)

【0056】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、およびQ<sub>5</sub>はそれぞれ一般式(III-a<sub>2</sub>)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。)

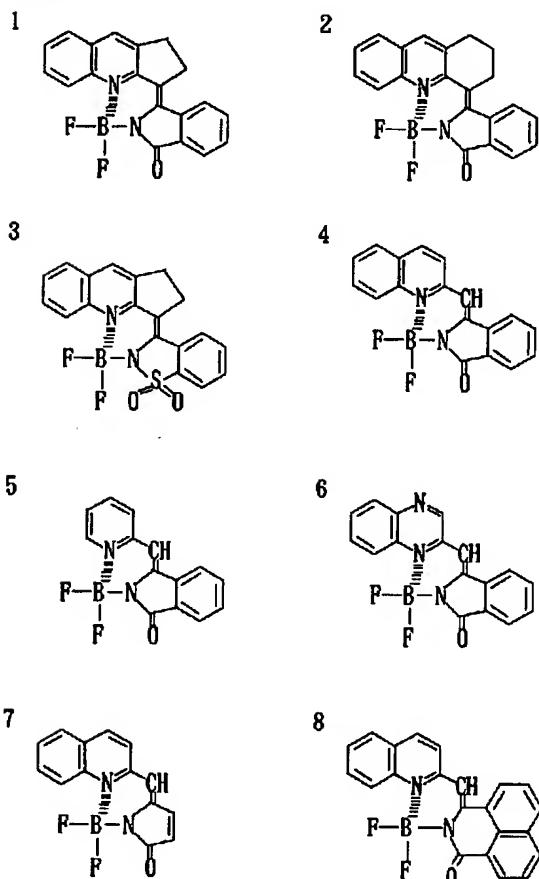
【0057】また、一般式(I)、(II)、(III)、(II-II-a<sub>1</sub>)、(III-a<sub>2</sub>)、(III-a<sub>3</sub>)、(III-b<sub>1</sub>)、(III-b<sub>2</sub>) または(III-b<sub>3</sub>)で表される化合物は低分子であっても良いし、残基がポリマー主鎖の接続された高分子量化合物（好ましくは質量平均分子量1000～500000、より好ましくは5000～2000000、さらに好ましくは10000～1000000）もしくは、本発明の化合物主鎖に持つ高分子量化合物（好ましくは質量平均分子量1000～5000000、より好

ましくは5000～2000000、さらに好ましくは10000～1000000）であっても良い。高分子量化合物の場合はホモポリマーであっても良いし、他のポリマーとの共重合体であっても良く、共重合体である場合はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。本発明で用いる化合物としては、好ましくは低分子量化合物である。また、上記一般式では便宜的に極限構造で表しているがその互変異性体であっても良い。

【0058】以下に本発明の一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。また、便宜的に以下に示す化合物は極限構造で表しているがその互変異性体であっても良い。

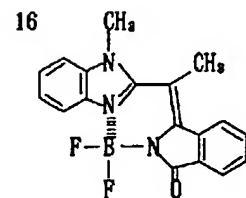
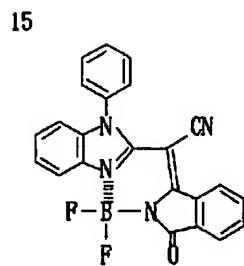
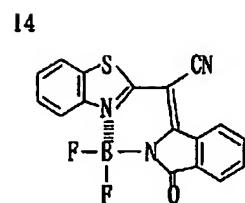
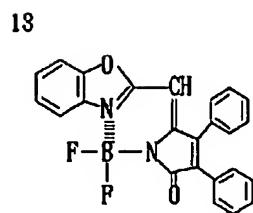
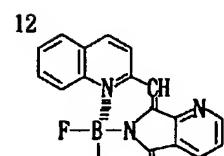
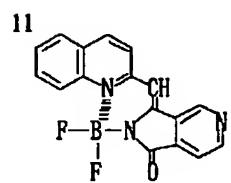
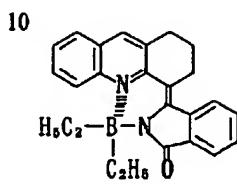
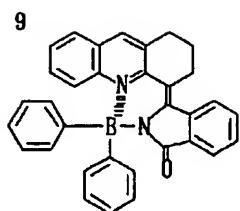
【0059】

【化14】



【0060】

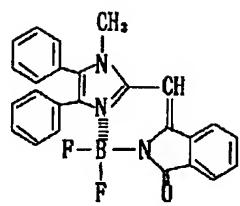
【化15】



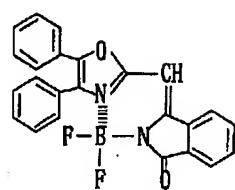
【0061】

【化16】

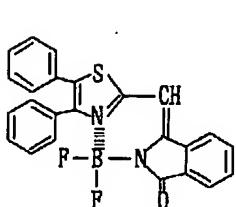
17



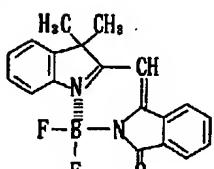
18



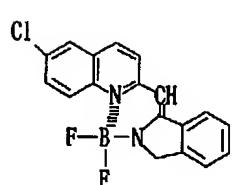
19



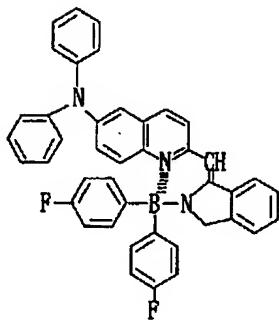
20



21



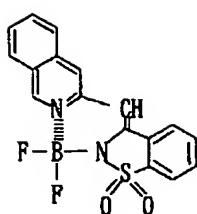
22



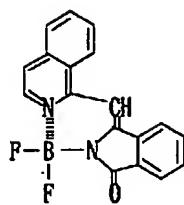
【0062】

【化17】

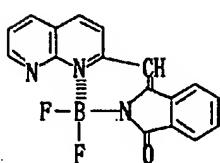
23



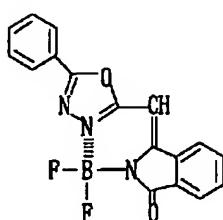
24



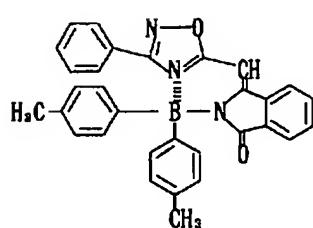
25



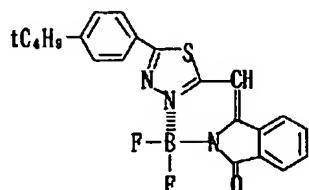
28



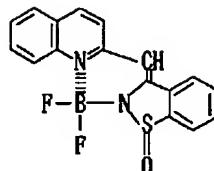
27



28

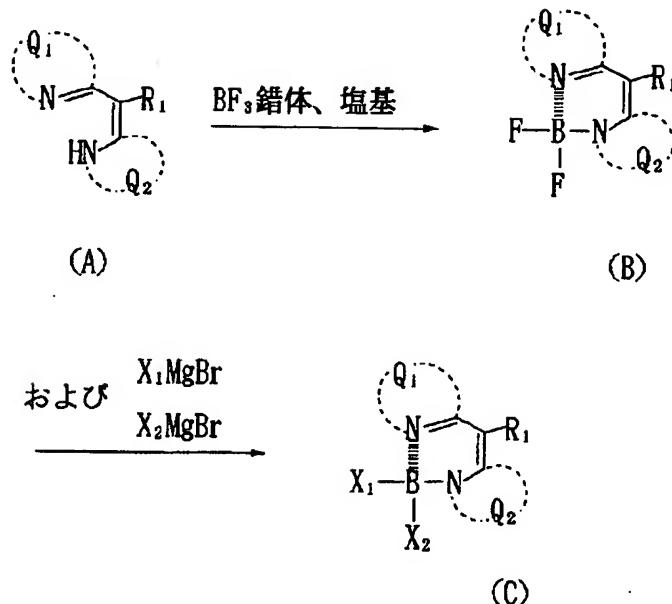


29



【0063】一般式(I)で表される化合物は例えば、Z. Chem., 28巻, 23頁(1988年)、特開平10-287819の記載の方法等によって合成できる。また、本発明の一般式(I)で表される化合物の合成法の

## スキーム I



【0065】(式中、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0066】化合物(B)は具体的には塩基存在下、(A)とBF<sub>3</sub>錯体とを反応させることにより合成できる。塩基としては、有機塩基(例えば有機アミン類、アゾール類等)、無機塩基(例えば、カリウム塩、ナトリウム塩等)のどちらでも良い。塩基の等量は(A)に対して1~10当量であり、より好ましくは、1~5当量であり、更に好まし1~2当量である。BF<sub>3</sub>錯体としてはBF<sub>3</sub>ジアルキルエーテル錯体(例えばBF<sub>3</sub>ジメチルエーテル錯体、BF<sub>3</sub>ジエチルエーテル錯体、BF<sub>3</sub>tert-ブチルメチルエーテル錯体等)、BF<sub>3</sub>アルコール錯体(例えばBF<sub>3</sub>メタノール錯体、BF<sub>3</sub>n-ブロパノール錯体等)、BF<sub>3</sub>アミン錯体(例えばBF<sub>3</sub>エチルアミン錯体、BF<sub>3</sub>ビペリジン錯体等)、BF<sub>3</sub>カルボン酸錯体(例えばBF<sub>3</sub>酢酸錯体等)、BF<sub>3</sub>スルフィド錯体(例えばBF<sub>3</sub>ジメチルスルフィド錯体等)等があり、好ましくはBF<sub>3</sub>ジアルキルエーテル錯体であり、更に好ましくはBF<sub>3</sub>ジエチルエーテル錯体である。溶媒としては、炭化水素類(例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等がある。)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル等がある。)、エーテル類(例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等がある。)が好ましく、反応温度は特に限定はないが、好ましくは0~150°Cであり、より好ましくは、0~100°Cである。化合物(C)は具体的には化合物(B)と有機金属との反応によって得られる。有機金属としてリチウム塩、Grignard試薬等があり、等量として好ましくは2~50当量であ

り、より好ましくは、2~20当量であり、更に好ましくは2~10等量である。溶媒としては、炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等がある。)、エーテル類(例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等がある。)が好ましく、反応温度は特に限定はないが、好ましくは0~150°Cであり、より好ましくは、0~100°Cである。

【0067】本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0068】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm~1 μmであり、更に好ましくは

100 nm～500 nmである。

【0069】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、酸素プラズマ処理などが効果的である。

【0070】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ボテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）またはそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）またはそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0071】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を

注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明の化合物を含有するものであるが、本発明の化合物の他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、シクロベンタジエン誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロベンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や遷移金属錯体（例えばトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）などのオルトメタル化錯体等）、希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンドル法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0072】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポリフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材

料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピニコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分解することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0073】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントキラノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオビランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルビラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解ま

たは分散させてコーティングする方法（スピニコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したもののが適用できる。

【0074】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法を適用できる。

【0075】

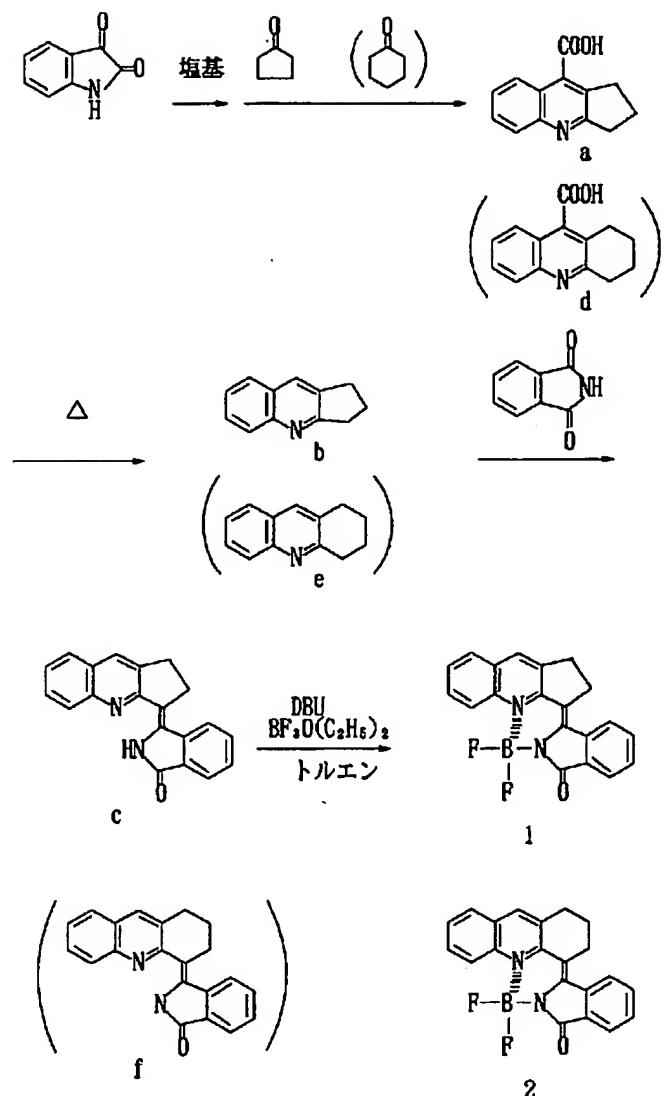
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の一部を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0076】実施例1

例示化合物1の合成

【0077】

【化19】



## 【0078】化合物aの合成法

水酸化カリウム67.3 g (1.2 mol)を水200 mLに溶解し、イサチン58.8 g (0.4 mol)を少しづつ加えた後、50°Cで3.5時間攪拌した。その後、ゆっくりとシクロヘンタノン62.2 g (0.74 mol)を加え、7時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後、濃塩酸120 mL、水600 mL中に反応液を滴下する。析出した結晶を沪別し乾燥し、白色固体として化合物aを93.1 g 得た。

## 化合物bの合成法

化合物a 93.1 g を500 mLの3つ口フラスコに入れ、マントルヒーターで外温300°Cで激しく攪拌する。反応の進行とともにフラスコの内容物が溶解した。約2時間攪拌した後、室温まで冷却し、クロロホルム、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出操作を行い、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥、沪過後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-酢酸エチル、9/1~6/4, vol/vol)により精製操

作を行い化合物bを茶色の液体として27.7 g (イサチンから収率41%) 得た。

## 化合物cの合成法

化合物b 6.2 g (3.6 mmol)、フタルイミド5.3 g (4.0 mmol)、塩化亜鉛11.4 g (84 mmol)、ジメチルアニリン90 mLを150°Cで2時間攪拌した後、180°C 4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、30%塩酸水溶液を500 mL加え90°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、析出した固体を沪別した。得られた固体をクロロホルムに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液で有機層を洗い、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥、沪過後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム-メタノール、100/3, vol/vol)により精製操作を行い、クロロホルム、エタノールより再結晶操作を行い、化合物cを黄色の結晶として4.9 g (収率45%) 得た。

## 化合物1の合成法

化合物c 0.5 g (1.6 mmol)、DBU (1,8-

ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン)  
0.24mL (1.6mmol) トルエン50mLにBF<sub>3</sub>ジエチルエーテル錯体0.5mL (3.5mmol) を室温で、滴下した後、4時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、析出した結晶を沪別した。クロロホルムにより再結晶操作を2回行い、化合物1を420mg (収率72%) 得た。

融点305°C (分解温度)

【0079】実施例2

化合物2の合成

【0080】化合物eの合成法

化合物aと同様の方法でシクロヘキサンノンをシクロヘキサンに変更することにより、化合物dを得ることができた。化合物d 22.7g (0.1mol) を500mLの3つ口フラスコに入れ、マントルヒーターで外温30°Cで激しく攪拌する。反応の進行とともにフラスコの内容物が溶解してくる。約2時間攪拌した後、室温まで冷却し、クロロホルム、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出操作を行い、有機相を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥、沪過後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン-酢酸エチル、9/1~7/3、vol/vol) により精製操作を行い化合物eを茶色の固体として14.3g (イサチンから収率78%) 得た。

化合物fの合成法

化合物e 5.5g (30mmol)、フタルイミド4.8g (33mmol)、塩化亜鉛9.4g (69mmol)、ジメチルアニリン50mLを150°Cで2時間攪拌した後、180°C4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、3N塩酸水溶液を200mL加え90°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、析出した固体を沪別した。得られた固体を水で洗い、クロロホルム、エタノールより再結晶操作を行い、化合物fを黄色の結晶として6.5g (収率69%) 得た。

化合物2の合成法

化合物f 1.0g (3.2mmol)、DBU 0.48mL (3.2mmol) トルエン100mLにBF<sub>3</sub>ジエチルエーテル錯体1.0mL (7.0mmol) を室温で、滴下した後、4時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、析出した結晶を沪別した。アセトニトリルにより再結晶操作を2回行い、化合物2を500mg (収率43%) 得た。

融点277°C (分解温度)

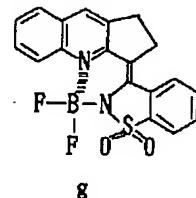
【0081】実施例3

化合物3の合成

【0082】化合物gの合成法

【0083】

【化20】



【0084】化合物b 6.76g (40mmol)、サッカリン8.05g (44mmol)、塩化亜鉛12.5g (91mmol)、ジメチルアニリン70mLを150°Cで2時間攪拌した後、180°C5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、3N塩酸水溶液を300mL加え90°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、析出した固体を沪別し、化合物gを赤色の結晶として3.5g (収率26%) 得た。

化合物3の合成法

化合物g 1.0g (3.0mmol)、DBU 0.45mL (3.0mmol) トルエン100mLにBF<sub>3</sub>ジエチルエーテル錯体0.76mL (6.0mmol) を室温で、滴下した後、5時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、析出した結晶を沪別した。アセトニトリルにより再結晶操作を2回行い、化合物3を200mg (収率18%) 得た。

融点 317°C (分解温度)

【0085】実施例4

発光素子作製評価

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をエッティング、洗浄後、ポリ(N-ビニルカルバゾール) 40mg、PBD (2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール) 12mg、表1記載の化合物0.5mgを1,2-ジクロロエタン3mLに溶解し、洗浄したITO基板上にスピンドルコートした。生成した有機薄膜の膜厚は、約120nmであった。有機薄膜上にバーニングしたマスク (発光面積が4mm×5mmとなるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=10:1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧を発光素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長、を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

表1

番号	化合物	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光波長 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	半値幅 (nm)	備考
1	Zn(OXD) <sub>2</sub>	410	475	112	比較例
2	化合物1	528	479	56	本発明
3	化合物2	320	455	70	本発明
4	化合物3	551	468	55	本発明

【0087】表1の結果から分かるように本発明の化合物はドープ色素として機能し、比較化合物と比べ、半値幅の狭いシャープな発光を有していることが分かった。

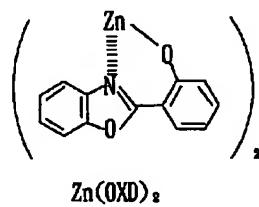
【0088】実施例5

実施例4と同様にITO基板をエッチング、洗浄後、TPD (N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン) 約40 nm、表2記載化合物およびZn(OXD)<sub>2</sub>をそれぞれ蒸着速度0.04 nm/秒、0.4 nm/秒で膜厚約60 nmとなるようのように10<sup>-3</sup>～10<sup>-4</sup> Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。共蒸着した。次いで実施例1と

同様に陰極を蒸着し、発光素子を作製した。

【0089】

【化21】



Zn(OXD)<sub>2</sub>

【0090】

【表2】

番号	ホスト 材料	ドープ 材料	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光波長 $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	半値幅 (nm)	備考
1	Zn(OXD) <sub>2</sub>	なし	620	475	110	比較例
2	Zn(OXD) <sub>2</sub>	化合物1	2800	484	70	本発明
3	Zn(OXD) <sub>2</sub>	化合物2	1610	476	90	本発明
4	Zn(OXD) <sub>2</sub>	化合物3	2530	475	75	本発明

【0091】表2の結果から明らかなように、本発明の化合物を用いた素子では、蒸着方式でも本発明の化合物をドープすることにより半値幅の狭いシャープな発光が得られ、また、発光効率が向上することが分かった。

【0092】

【発明の効果】本発明により、半値幅が狭く、色純度が高く、高輝度、高効率の発光が可能な発光素子が得られる。また、通常輝度の低い塗布方式でも良好な発光特性が得られ、製造コスト面等で有利な素子作製が可能となる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**